

DOCKET NO.: 217460 US

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Franz-Josef DIETZEN, et al.  
SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION  
FILED: HEREWITH  
INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP00/06297  
INTERNATIONAL FILING DATE: July 5, 2000  
FOR: PRODUCTION OF FOAM SHEETS

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119  
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

**COUNTRY**  
Germany

**APPLICATION NO**  
199 32 619.3

**DAY/MONTH/YEAR**  
13 July 1999

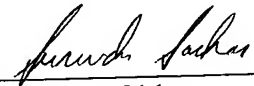
Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP00/06297. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



22850

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 1/97)

  
Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

BUNDE REPUBLIK DEUTSCHLAND

PRIORITY  
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

REC'D	SEP 2000
WIPO	PCT

## Bescheinigung

Die BASF Aktiengesellschaft in Ludwigshafen/Deutschland hat eine Patent-  
anmeldung unter der Bezeichnung

"Verfahren zur Herstellung von Schaumstoffplatten"

am 13. Juli 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprüng-  
lichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole  
B 29 C, E 04 B und C 08 L der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 3. Mai 2000

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Kennzeichen: 199 32 619.3

Faust

## Patentanspruch

- Verfahren zur Herstellung von Schaumstoffplatten mit einer Dichte  
5 vom 20 bis 200 g·l<sup>-1</sup> und einem Querschnitt von mindestens 50 cm<sup>3</sup>  
durch Extrudieren und Verschäumen einer Mischung aus einem  
Styrolpolymerisat, 3 bis 15 Gew.-% eines flüchtigen Treibmittels  
und 0,2 bis 10 Gew.-% Graphitpartikel, jeweils bezogen auf das  
Styrolpolymerisat, sowie ggf. üblichen Zusatzstoffen, dadurch  
10 gekennzeichnet, daß das flüchtige Treibmittel ein Gemisch ist aus  
95 bis 30 Gew.-% CO<sub>2</sub>  
5 bis 70 Gew.-% H<sub>2</sub>O und  
0 bis 60 Gew.-% einer flüchtigen organischen Verbindung.

15

20

25

30

35

40

## Verfahren zur Herstellung von Schaumstoffplatten

### Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Schaumstoffplatten mit einer Dichte von 20 bis 200 g·l<sup>-1</sup> und einem Querschnitt von mindestens 50 cm<sup>2</sup> auf Basis von Styrolpolymerisaten, die Graphitpartikel zur Verminderung der Wärmeleitfähigkeit enthalten.

10 Extrudierte Polystyrol-Schaumstoffe (XPS) werden in großem Maß zum Isolieren von Gebäuden und Gebäudeteilen eingesetzt. Für diesen Anwendungszweck müssen die Schaumstoffplatten eine möglichst niedrige Wärmeleitfähigkeit aufweisen. Neuerdings werden aus  
15 Umweltschutzgründen zur Herstellung von XPS-Platten halogenfreie Treibmittel, vorzugsweise CO<sub>2</sub>-haltige Treibmittelgemische eingesetzt. CO<sub>2</sub> diffundiert aber wesentlich rascher als fluorhaltige Gase aus den Schaumstoffzellen heraus und wird durch Luft ersetzt. Aus diesem Grund ist die Wärmeleitfähigkeit von XPS-Platten, die mit CO<sub>2</sub>-haltigen Treibmitteln hergestellt wurden, etwas höher als die von XPS-Platten, die mit Fluorkohlenwasserstoffen hergestellt wurden. Aus der EP-A 863 175 ist bekannt, daß durch  
20 Zusatz von Graphitpartikeln bei der XPS-Herstellung die Wärmeleitfähigkeit reduziert werden kann. Es hat sich jedoch gezeigt, daß dabei aufgrund der nucleierenden Wirkung des Graphits ein sehr feinzelliger Schaum entsteht, was dazu führt, daß keine dicken Platten erhalten werden können. Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, möglichst dicke XPS-Platten mit niedriger Wärmeleitfähigkeit bereitzustellen.

Diese Aufgabe wird gelöst, wenn man bei der Herstellung von Schaumstoffplatten mit einer Dichte von 20 bis 200 g·l<sup>-1</sup> und einem Querschnitt von mindestens 50 cm<sup>2</sup> durch Extrudieren und  
35 Verschäumen einer Mischung aus einem Styrolpolymerisat, 3 bis 15 Gew.-% eines flüchtigen Treibmittels und 0,2 bis 10 Gew.-% Graphitpartikel, jeweils bezogen auf das Styrolpolymerisat, sowie ggf. üblichen Zusatzstoffen, als flüchtiges Treibmittel ein Gemisch einsetzt aus  
40 95 bis 30 Gew.-% CO<sub>2</sub>  
5 bis 70 Gew.-% H<sub>2</sub>O und  
0 bis 60 Gew.-% einer flüchtigen organischen Verbindung.

Die WO 93/25 608 beschreibt die Herstellung von XPS-Schaumstoffen  
45 mit bimodaler Schaumstruktur unter Verwendung eines Treibmittelgemisches aus CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH unter Zusatz von Ruß bei der Extrusion. Der Wassergehalt im Treibmittelgemisch soll für die

## 2

- bimodale Schaumstruktur verantwortlich sein, der Ruß-Zusatz soll eine Verringerung der Wärmeleitfähigkeit bewirken. Es hat sich jedoch gezeigt, daß eine bimodale Schaumstruktur von Nachteil ist, weil sie die Bearbeitung der Schaumstoffplatten, z.B. durch
- 5 Sägen, Fräsen, Schneiden und Prägen erschwert. Überraschenderweise wurde gefunden, daß bei dem Zusatz von Graphit anstelle von Ruß nicht nur die Wärmeleitfähigkeit stärker erniedrigt wird, sondern auch das Entstehen einer bimodalen Schaumstruktur vermieden werden kann. Schließlich findet sich in WO 93/25 608 kein
- 10 Hinweis darauf, daß der Wassergehalt im Treibmittelgemisch die Herstellung von dicken Platten ermöglicht.

- Die WO 94/09 975 lehrt, daß XPS-Schaumstoffe mit unimodaler Schaumstruktur bei Verwendung eines  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Treibmittelgemisches
- 15 dann erhalten werden, wenn man die Wasserlöslichkeit der Polymer-schmelze erhöht. Ein Zusatz von Graphit-Partikeln bei der XPS-Herstellung wird in der Druckschrift nicht erwähnt.

- Styrolpolymerisate im Sinne dieser Erfindung sind Polystyrol und
- 20 Mischpolymerisate des Styrols, die mindestens 50 Gew.-% Styrol einpolymerisiert enthalten. Als Comonomere kommen z.B. in Betracht  $\alpha$ -Methylstyrol, kernhalogenierte Styrole, kernalkylierte Styrole, Acrylnitril, Ester der (Meth)acrylsäure von Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen, N-Vinylverbindungen wie Vinylcarbazol,
- 25 Maleinsäureanhydrid oder auch geringe Mengen an Verbindungen, die zwei polymerisierbare Doppelverbindungen enthalten wie Butadien, Divinylbenzol oder Butandioldiacrylat.

- Die Schaumstoffplatten enthalten 0,2 bis 10 Graphitpartikel in
- 30 homogener Verteilung, vorzugsweise 1 bis 8 Gew.-% Graphit mit einer Partikelgröße von 1 bis 100  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 2 bis 20  $\mu\text{m}$ .

- Zweckmäßigerweise werden bei der XPS-Herstellung Flammenschutzmittel zugesetzt, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% organische Brom-
- 35 verbindungen mit einem Bromgehalt von mehr als 70 %, wie z.B. Hexabromcyclododecan, vorzugsweise zusammen mit 0,1 bis 0,5 Gew.-% einer C-C- oder O-O-labilen organischen Verbindung, wie Dicumylperoxid oder bevorzugt Dicumyl.

- 40 Als weitere übliche Zusatz- und/oder Hilfsstoffe können der Polystyrolmatrix Antistatika, Stabilisatoren, Farbstoffe, Füllstoffe und/oder Keimbildner in üblichen Mengen zugesetzt werden.

Als Treibmittel werden 3 bis 15, vorzugsweise 4 bis 12 Gew.-%, bezogen auf das Styrolpolymerisat, eines Gemisches eingesetzt aus 95 bis 30, vorzugsweise 90 bis 40 Gew.-%  $\text{CO}_2$  5 bis 70, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-%  $\text{H}_2\text{O}$  und 5 0 bis 60, vorzugsweise 0 bis 30 Gew.-% einer flüchtigen organischen Verbindung.

Die flüchtige organische Verbindung weist vorzugsweise einen Siedepunkt zwischen 0 und  $100^\circ\text{C}$ , insbesondere zwischen 30 und  $80^\circ\text{C}$  10 auf. Geeignet sind z.B. Alkohole, aliphatische Kohlenwasserstoffe, Ketone und Ether. Besonders bevorzugt ist Ethanol.

Der Zusatz von Wasser im Treibmittelgemisch hat den Vorteil, daß die Menge an brennbaren organischen Treibmitteln verringert werden kann bzw. daß man ganz darauf verzichten kann. Wenn als Mittel 15 zur Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit der Schaumstoffplatten Graphit anstelle von Ruß eingesetzt wird, dann erhält man auch mit  $\text{H}_2\text{O}$  als Treibmittel eine unimodale Schaumstruktur. Die Mitverwendung von Wasser als Treibmittel vermindert offenbar die 20 nucleierende Wirkung des Graphits, so daß auch dicke Schaumstoffplatten hergestellt werden können.

Die in den Beispielen genannten Prozente beziehen sich auf das Gewicht.

25

Beispiele

Die Schaumstoffproben wurden auf einer Tandemanlage extrudiert. Diese besteht aus einem Doppelschneckenextruder ZKS53 und einem 30 Einschneckenkühlextruder (KE 90). Polymer und Zusatzstoffe wurden dem Doppelschneckenextruder zugeführt. Das Polymere wurde bei  $210^\circ\text{C}$  aufgeschmolzen und die Mischung der Treibmittel wurde gemeinsam an einem Punkt eingespritzt. Die treibmittelhaltige Schmelze wurde dann im zweiten Extruder auf die zum Schäumen notwendige Temperatur von  $120$ - $135^\circ\text{C}$  abgekühlt. Der Durchsatz betrug 35 50 kg/h, die Düse hatte eine Breite von 70 mm und 3 mm Düsen-  
spalthöhe. Dem Polystyrol wurde Graphitpulver (AF spez. 96 bis 97, mittlere Teilchengröße 6  $\mu\text{m}$ , der Fa. Graphitwerk Kropfmühle) zugegeben. Treibmittelzusammensetzung und Ergebnis siehe Tabelle.

40

45

Tabelle

Beispiel	Treibmittelgemisch %			Zusatzstoffe %			Dichte $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$	Dicke mm	WLF $\lambda$ $\text{mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Graphit	Ruß	Talkum			
1	2	3	-	-	-	2	42	66	38
2	2	3	-	-	2	-	43	67	35
3	2	3	-	2	-	-	46	72	32
4	2	2	1	2	-	-	44	70	32
5	2	-	3	2	-	-	56	48	33

Die Beispiele 3 und 4 sind erfindungsgemäß

Der Schaum in Beispiel 2 weist eine bimodale Schaumstruktur auf.

## Verfahren zur Herstellung von Schaumstoffplatten

### Zusammenfassung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Schaumstoffplatten mit einer Dichte vom 20 bis 200 g·l<sup>-1</sup> und einem Querschnitt von mindestens 50 cm<sup>3</sup> durch Extrudieren und Verschäumen einer Mischung aus einem Styrolpolymerisat, 3 bis 15 Gew.-% eines

10

flüchtigen Treibmittels und 0,2 bis 10 Gew.-% Graphitpartikel, jeweils bezogen auf das Styrolpolymerisat, sowie ggf. üblichen Zusatzstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß das flüchtige Treibmittel ein Gemisch ist aus

95 bis 30 Gew.-% CO<sub>2</sub>

15

5 bis 70 Gew.-% H<sub>2</sub>O und

0 bis 60 Gew.-% einer flüchtigen organischen Verbindung.

La

20

25

30

35

40

45